



⑯ Eur päisches Patentamt  
Europ an Pat ent Office  
Office européen des brev ts



⑯ Veröffentlichungsnummer: **0 643 015 A1**

⑯

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑯ Anmeldenummer: **94111686.5**

⑯ Int. Cl. 6: **C01B 33/193**

⑯ Anmeldetag: **27.07.94**

⑯ Priorität: **07.08.93 DE 4326576**  
**05.07.94 DE 4423493**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.03.95 Patentblatt 95/11**

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE DK ES FR GB GR IE IT NL PT SE**

⑯ Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**  
**Welssfrauenstrasse 9**  
**D-60311 Frankfurt (DE)**

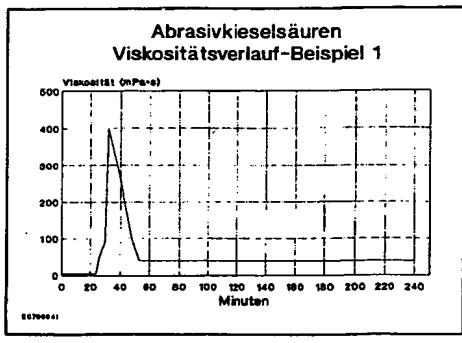
⑯ Erfinder: **Esch, Helnz**  
**Kölnstrasse 367**

**D-53117 Bonn (DE)**  
Erfinder: **Kuhlmann, Robert**  
**Paul-Keller-Strasse 24**  
**D-50374 Erftstadt (DE)**  
Erfinder: **Neumüller, Matthias**  
**Lindenstrasse 18**  
**D-63594 Hasselroth (DE)**  
Erfinder: **Otto, Karin Dr.**  
**Corniceliusstrasse 4a**  
**D-63450 Hanau (DE)**  
Erfinder: **Rausch, Ralf Dr.**  
**An den Benden 18**  
**D-52372 Kreuzau (DE)**

### ⑯ Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure.

⑯ Fällungskieselsäure, die eine BET-Oberfläche von 10 - 130 m<sup>2</sup>/g aufweist, eine CTAB-Oberfläche von 10 - 70 m<sup>2</sup>/g, einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 - 20 µm, einen Cu-Abrieb in 10 %iger Glyzerindispersion von 4 - 50 mg und ein Verdickungsverhalten in CMC-Lösung (20 %ige Dispersion) von 300 - 3500 mPa·s aufweist, wird hergestellt, indem man zu einer Wasservorlage, die durch Wasserglaszugabe auf einen pH-Wert von 7,0 bis 9,9 bzw. 10,0 bis 10,7 eingestellt ist, Alkalisilikat (Gewichtsmodul)SiO<sub>2</sub> : Alkalioxid = 2,5 - 3,9 : 1) und eine Mineralsäure gleichzeitig hinzugibt, dabei den pH-Wert zwischen 7,0 und 9,9 bzw. 10,0 bis 10,7 konstant hält, wobei die anfängliche Fälltemperatur 50 - 90 °C beträgt und ein Viskositätsanstieg nach spätestens 25 % der Fälldauer eintritt, nach Erreichen eines Kieselsäuregehaltes von größer 120 g/l bzw. größer 150 g/l, bevorzugt ≥ 160 g/l bis 240 g/l auf pH-Werte ≤ 6, vorzugsweise 3,5 einstellt, den Feststoff durch Filtration abtrennt, wäscht, trocknet und vermahlt.

Die Fällungskieselsäure kann als Abrasiv- und/oder Verdickungskomponente in Zahnpasten eingesetzt werden.



EP 0 643 015 A1

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure.

Synthetisch hergestellte Kieselsäuren spielen seit vielen Jahren als Bestandteil von Zahnpflegemitteln eine große Rolle. Es ist eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Kieselsäuren, die für die Verwendung in Zahnpasten speziell zugeschnitten sind, bekannt. Diesen Verfahren haften verfahrenstechnische Nachteile an, die sowohl ökonomisch als auch ökologisch nicht zufriedenstellend sind.

So werden bei einer Reihe von Verfahren hohe Mengen an Elektrolyten eingesetzt, die anschließend wieder ausgewaschen werden müssen, um zu den erforderlichen Reinheiten der Endprodukte zu gelangen. Hierdurch entsteht eine erhebliche Salzfracht in den Abwässern (DE-AS 24 46 038).

Bei anderen Verfahren werden zusätzliche Teilschritte für die Bereitung besonderer Fällungsvorlagen eingeschaltet oder zusätzliche hydrothermale Reaktionsschritte mit mehreren Isolationsstufen eingebaut (EP-B 0 317 378).

Aus dem Dokument DE-B 14 67 019 ist ein Verfahren zur Herstellung der Verstärkerfällungskieselsäure mit einer Oberfläche von oberhalb 200 m<sup>2</sup>/g bekannt. Diese Fällungskieselsäure ist für den Einsatz in Zahnpasten nicht geeignet.

Ein weiterer Nachteil von bekannten Verfahren ist die niedrige Raum-Zeit-Ausbeute bei der Fällung von Kieselsäure durch die notwendige Einführung eines Unterbrechungsintervalls (Alterungsschritt) oder durch den Einsatz von verdünnten Reaktionskomponenten. Man erhält dadurch üblicherweise nur Feststoffgehalte am Ende der Fällung von ca. 40 - 60 g SiO<sub>2</sub>/l (EP-B 0 317 378).

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß es möglich ist, durch ein einstufiges Fällverfahren Fällungskieselsäuren bei gleichzeitig hoher Raum-Zeit-Ausbeute und ohne den Zusatz von Elektrolyten herzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure, die eine BET-Oberfläche von 10 - 130 m<sup>2</sup>/g, eine CTAB-Oberfläche von 10 - 70 m<sup>2</sup>/g, einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 - 20 µm, einen Cu-Abrieb in 10 %iger Glycerindispersion von 4 - 50 mg und ein Verdickungsverhalten in CMC-Lösung (20 %ige Dispersion) von 300 - 3500 mPa·s aufweist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zu einer Wasservorlage, die durch Wasserglaszugabe auf einen pH-Wert von 7,0 bis 9,9 bzw. 10,0 bis 10,7 eingestellt ist, Alkalosilikat (Gewichtsmodul SiO<sub>2</sub> : Alkalioxid = 2,5 - 3,9 : 1) und eine Mineralsäure gleichzeitig hinzugibt, dabei den pH-Wert zwischen 7,0 und 9,9 bzw. 10,0 bis 10,7 konstant hält, wobei die anfängliche Fälltemperatur 50 - 90 °C beträgt und ein Viskositätsanstieg nach spätestens 25 % der Fälldauer eintritt, nach Erreichen eines Kieselsäuregehaltes von größer 120 g/l bzw. größer 150 g/l, bevorzugt 160 g/l bis 240 g/l auf pH-Werte ≤ 6, vorzugsweise 3,5 einstellt, den Feststoff durch Filtration abtrennt, wäscht, trocknet und vermahlt.

Zur Filtration kann man Kammerpressen, Bandfilter oder Membranfilterpressen einsetzen.

Zur Trocknung kann man einen Umlufttrockner, Büttneretrockner, Stromtrockner oder ähnliche Trockner einsetzen.

Den verflüssigten Filterkuchen kann man in einem Sprühtrockner trocknen.

Den Filterkuchen kann man ohne Verflüssigung einer Mahltrocknung unterziehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß bei hohen Feststoffgehalten in der Fällungssuspension, geringem Wasserrückhaltevermögen des Filterkuchen, und folglich dem Einsatz geringer Trocknungsenergien, bei hoher Wirtschaftlichkeit eine breite Palette von Abrasivitäten in der Fällungskieselsäure (und damit bei Verwendung in Zahnpasten in der fertigen Paste) eingestellt werden kann. Dabei kann der Grad der Abrasivität gezielt durch Variation des Feststoffgehaltes in der Fällungssuspension eingestellt werden, wobei begleitende Fällparameterveränderungen, wie zum Beispiel Temperatur, pH-Wert oder Zuführgeschwindigkeit der Reaktanten, weitere Variationen auch in Hinblick auf das Verdickungsverhalten, den Brechungsindex usw. erlauben. Trotz der Variation in den Feststoffgehalten bewegen sich diese bei dem vorliegenden Fällverfahren grundsätzlich auf einem sehr hohen Niveau (≥ 120 g/l, bevorzugt ≥ 160 g/l bis 240 g/l).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Fällungskieselsäure kann als Abrasiv- oder Verdickungskomponente in Zahnpastaformulierungen eingesetzt werden. Eine andere Anwendungsmöglichkeit ist der Einsatz als Polier- oder Schleifmittel. Bevorzugt kann die erfindungsgemäß hergestellte Fällungskieselsäure als Abrasivkieselsäure in Zahnpasten eingesetzt werden.

### Beispiele

Die physikalisch-chemischen und anwendungstechnischen Daten der erhaltenen Fällungskieselsäuren sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Beispiel 1**

5 In einem 30-l-Fällgefäß mit indirekter Beheizung werden unter Röhren 12,8 l Wasser vorgelegt und auf 85 °C aufgeheizt. Unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur wird zunächst durch Zugabe von wenig  
10 Wasserglaslösung (Gewichtsmodul 3,4 : 1 = 26,8 % SiO<sub>2</sub> und 7,85 % Na<sub>2</sub>O; Dichte 1,352 g/ml) pH 8,5 eingestellt. Danach wird durch gleichzeitige Zugabe von 56,5 ml/min Wasserglas (Zusammensetzung wie zuvor angegeben) und soviel Schwefelsäure (50 %ig), daß pH 8,5 konstant eingehalten wird, 240 min lang gefällt. Diese Suspension wird anschließend mit Schwefelsäure (50 %ig) bis pH 3,5 gesäuert. Der Kieselsäuregehalt der Suspension beträgt 171 g/l. Der Viskositätsverlauf während der Fällung ist in Figur 1 dargestellt.

15 Die erhaltene Kieselsäure wird mittels einer Nutsche aus der Suspension abgetrennt, der Filterkuchen mit Wasser gewaschen, bei 105 - 110 °C getrocknet und auf einer Labor-Stiftmühle vermahlen.

**Beispiel 2**

20 Es wird gemäß Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß der pH-Wert des vorgelegten Wassers mittels Wasserglaslösung auf pH 10,7 eingestellt und dieser pH-Wert während der gleichzeitigen Zugabe von Wasserglas und Schwefelsäure aufrechterhalten wird. Der Kieselsäuregehalt der Suspension beträgt 173 g/l. Der Viskositätsverlauf während der Fällung ist in Figur 2 dargestellt.

**Beispiel 3**

25 Es wird gemäß Beispiel 2 verfahren. Lediglich der Kieselsäuregehalt in der Suspension wird durch erhöhte Wasserglas- und Schwefelsäuremengen auf 210 g/l erhöht. Der Viskositätsverlauf während der Fällung ist in Figur 3 dargestellt.

**Beispiel 4**

30 Es wird gemäß Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß durch eine Zugaberate von 56,5 ml/min an Wasserglas und soviel Schwefelsäure (50 %ig) der pH 7 konstant gehalten wird. Die Fälldauer beträgt 126 min. Nach anschließender Sauerstellung auf pH 3,5 wird ein Kieselsäuregehalt von 125 g/l ermittelt. Der Viskositätsverlauf während der Fällung ist in Figur 4 dargestellt.

**Beispiel 5**

35 Es wird gemäß Beispiel 1 verfahren, wobei ein Wasserglas mit Gewichtsmodul 2,5 (20,44 % SiO<sub>2</sub> und 8,18 % Na<sub>2</sub>O, d = 1,3012 g/ml) eingesetzt und durch Anhebung der Wasserglasdosierung auf 107,3 ml/min und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dosierung auf 26,33 ml/min ein Kieselsäuregehalt von 160 g/l in der Suspension eingestellt wird. Der Viskositätsverlauf während der Fällung ist in Figur 5 dargestellt.

40

45

50

55

Tabelle 1

Beispiel		1	2	3	4	5
CTAB-Oberfläche	$\text{m}^2/\text{g}$	32	45	22	55	25
BET-Oberfläche	$\text{m}^2/\text{g}$	37	130	115	65	32
Mittlere Teilchengröße C.C.	$\mu\text{m}$	12,8	11,7	13,8	12,5	14,1
Cu-Abrieb	$\text{mg}$	17	9	42	16	50
CMC-Verdickung	$\text{mPa s}$	900	2100	440	3200	420
Feuchte 2 h 105 °C	$\text{g}$	3,5	3,8	4,0	3,2	3,9
Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$	70	40	80	110	100
Glühverlust	$\%$	3,0	4,6	4,7	3,2	2,8
Gesamtfälldauer	G min	240	240	240	126	240
Viskositätsanstiegspunkt	V min	24	30	23	9	27
Prozentualer Anteil von V an G	$\%$	10	12,5	9,6	7	11,3

Die dabei angewandten Methoden sind folgende:

- Die Bestimmung der spezifischen Stickstoff-Oberfläche (BET) erfolgt nach Brunauer - Emmet - Teller mit Hilfe der AREA-meter-Apparatur der Fa. Ströhlein. Die Bestimmung erfolgt gemäß DIN ISO 5794/1 Annex D. Die Originalmethode wurde erstmals in "Journal of the America Chemical Society", 60 (1938) Seite 309 beschrieben. Die Ausheiztemp ratur beträgt 160 °C für 1 Stunde.
- Die CTAB-Oberfläche wird durch Adsorption von Cetyltrimethylammoniumbromid bei pH 9 bestimmt (s. Jay, Janzen und Kraus in "Rubber Chemistry and Technology" 44 (1971) 1287).

- Die Teilchenverteilung wird mittels Coulter Counter, Modell TA II der Fa. Coulter Electronics, ermittelt. Zum Einsatz kommt die 100  $\mu\text{m}$ -Kapillare.
- Die Bestimmung der Abrasivität erfolgt nach der Cu-Abriebsmethode in 10 %iger Glyzerindispersion (157 g Glyzerin wasserfrei, in dem 17 g Kieselsäure 12 min bei 1.500 UpM mit dem Flügelrührer dispergiert werden). Die Abriebmessung erfolgt durch 50.000 Doppelhübe mittels Nylonbürsten an Cu-Blechen (Elektrolyt-Kupfer) in obiger Dispersion. Aus der Differenzwägung erhält man die mg Cu-Abrieb. Literatur: Pfrengle, Fette, Seifen, Anstrichmittel 63 (1961) 445-451 und Reng, Dany, Parfümerie und Kosmetik 59 (1978) 37-45.
- Die Bestimmung des Verdickungsverhaltens erfolgt 20 %ig in einer Carboxymethylcellulose-Lösung (50 g PEG 400, 1 kg 87 %iges Glyzerin, 25 g AKU CMC LZ 855, 925 g Wasser). Die mindestens 1 Tag aber höchstens 2 Wochen alte Testlösung wird mit Kieselsäure versetzt, dispergiert und die Viskosität bestimmt (Brookfield RVT, Spindel 5, 10 UpM, Wert nach 1 min). Die Messung der bei 25 °C thermostatisierten Mischung erfolgt sofort, nach 0,5 h und nach 24 h. Letzterer ist der eigentliche Meßwert.
- Daneben werden die Feuchte (2 h, 105 °C, DIN ISO 787 Teil 2), die Leifähigkeit (4 %ig), der Glühverlust (2 h bei 100 °C, analog DIN 55 921) bestimmt.

#### Patentansprüche

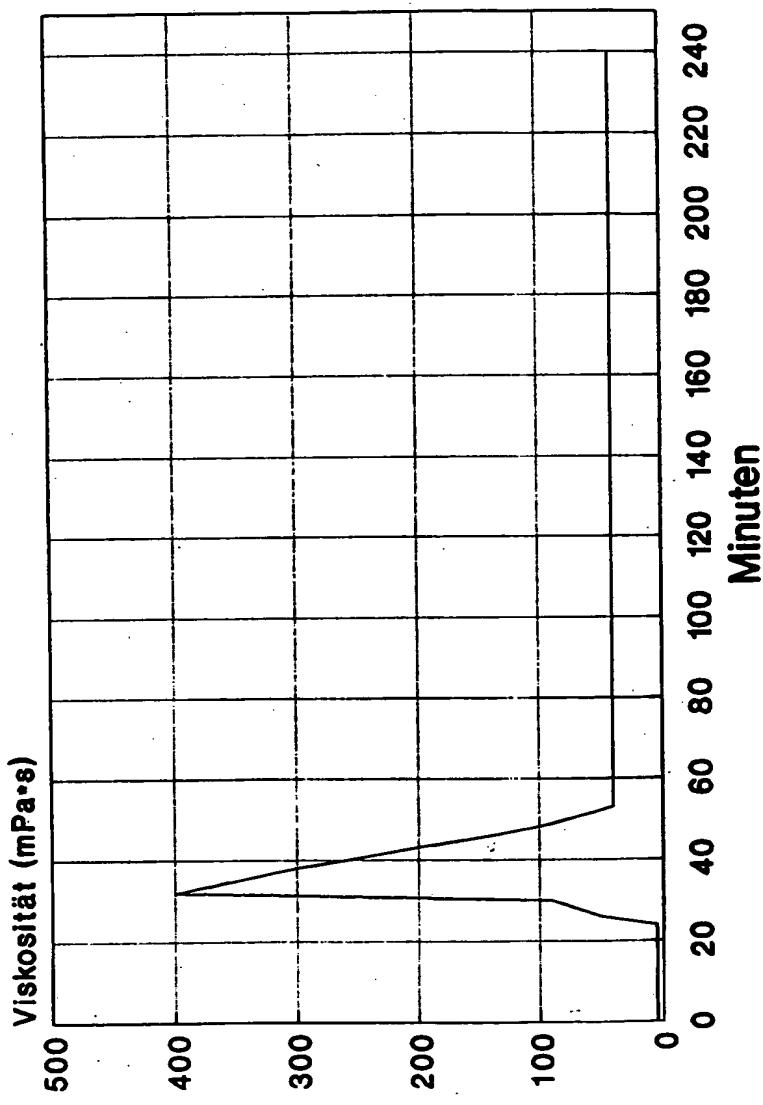
1. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure, die eine BET-Oberfläche von 10 - 130  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist, eine CTAB-Oberfläche von 10 - 70  $\text{m}^2/\text{g}$ , einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 - 20  $\mu\text{m}$ , einen Cu-Abrieb in 10 %iger Glyzerindispersion von 4 - 50 mg und ein Verdickungsverhalten in CMC-Lösung (20 %ige Dispersion) von 300 - 3500 mPa·s aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer Wasservorlage, die durch Wasserglaszugabe auf einen pH-Wert von 7,0 bis 9,9 bzw. 10,0 bis 10,7 eingestellt ist, Alkalisilikat (Gewichtsmodul  $\text{SiO}_2$  : Alkalioxid = 2,5 - 3,9 : 1) und eine Mineralsäure gleichzeitig hinzugibt, dabei den pH-Wert zwischen 7,0 und 9,9 bzw. 10,0 bis 10,7 konstant hält, wobei die anfängliche Fälltemperatur 50 - 90 °C beträgt und ein Viskositätsanstieg nach spätestens 25 % der Fälldauer eintritt, nach Erreichen eines Kieselsäuregehaltes von größer 120 g/l bzw. größer 150 g/l, bevorzugt  $\geq 160 \text{ g/l}$  bis 240 g/l auf pH-Werte  $\leq 6$ , vorzugsweise 3,5 einstellt, den Feststoff durch Filtration abtrennt, wäscht, trocknet und vermahlt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Filtration Kammerpressen oder Membranfilterpressen einsetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Trocknung einen Umlufttrockner, Büttneretrockner Stromtrockner oder ähnliche Vorrichtungen, einsetzt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man verflüssigten Filterkuchen in einem Sprühetrockner trocknet.
5. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Filterkuchen einer Mahltrocknung unterzieht.

45

50

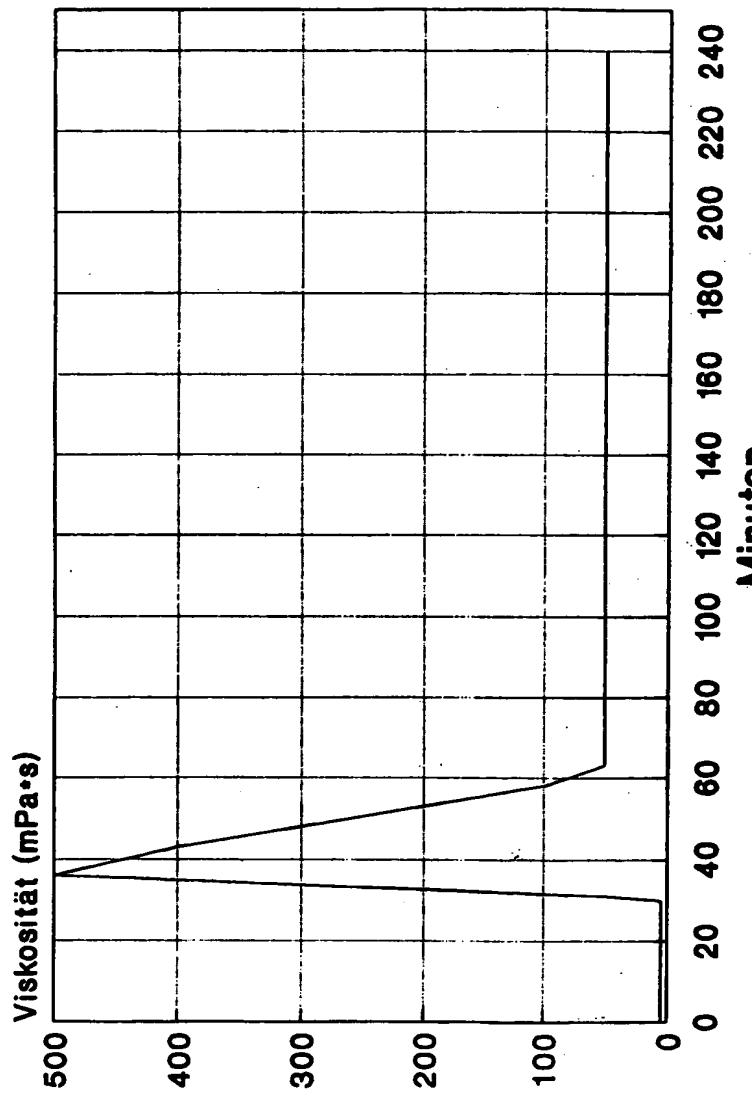
55

Abrasivkiesäuren  
Viskositätsverlauf-Beispiel 1



FIGUR 1

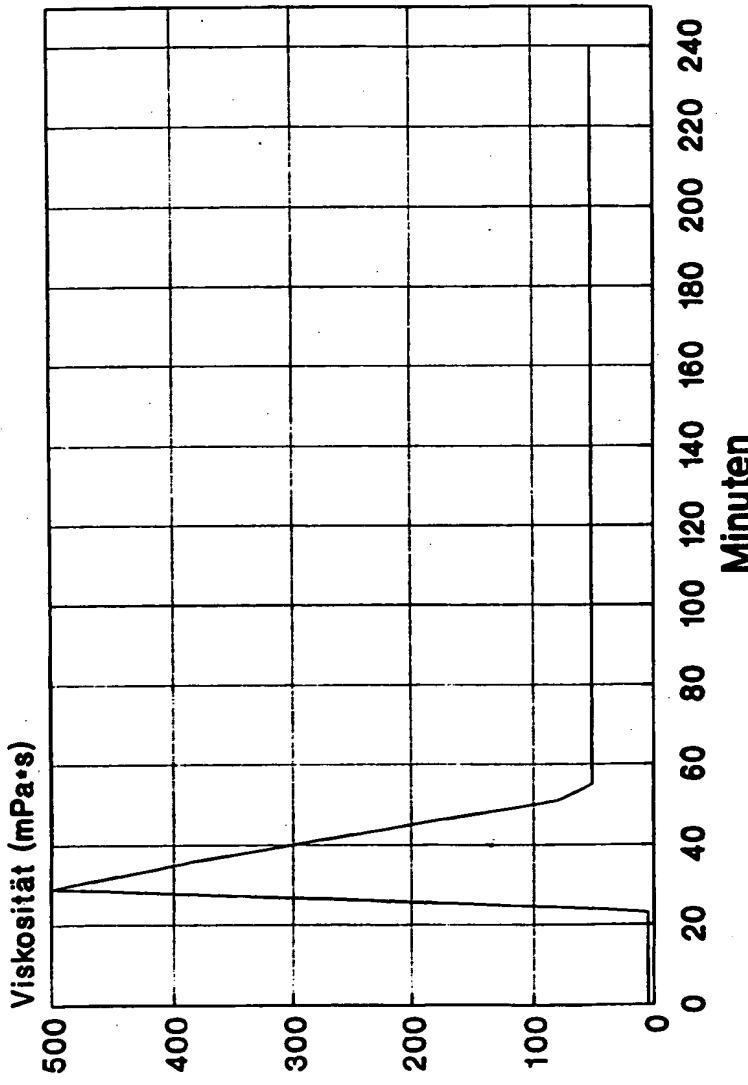
Abrasivkieselsäuren  
Viskositätsverlauf-Beispiel 2



E0706941

FIGUR 2

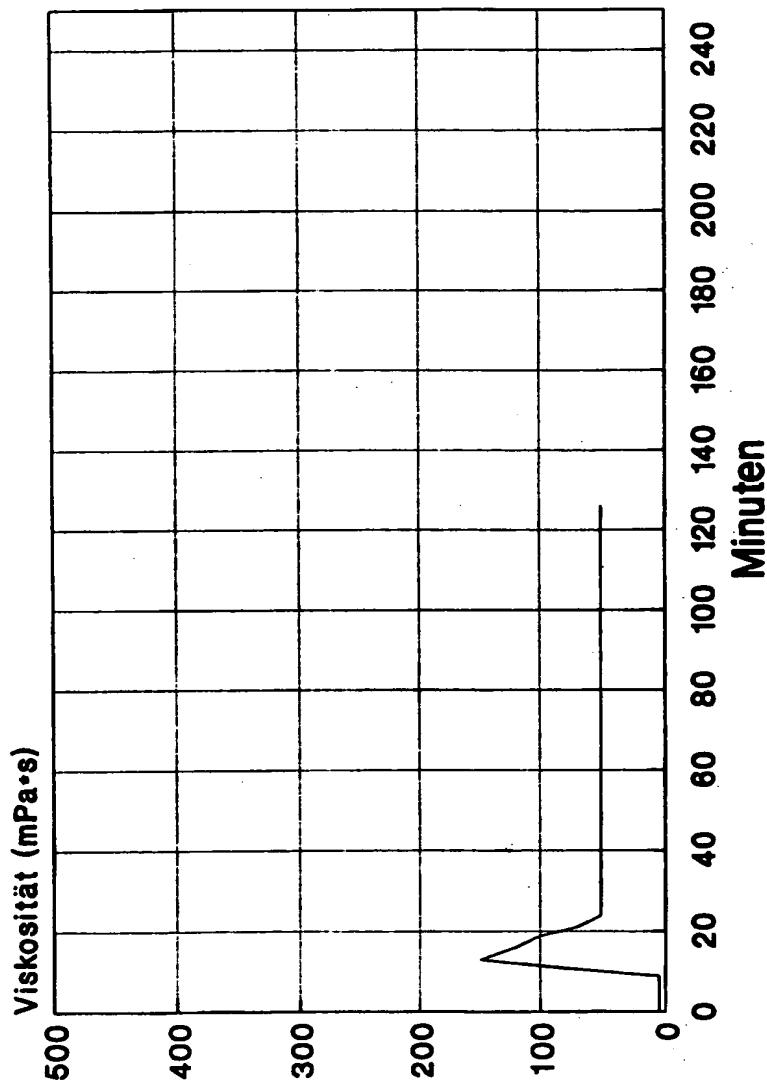
Abrasivkiesäuren  
Viskositätsverlauf-Beispiel 3



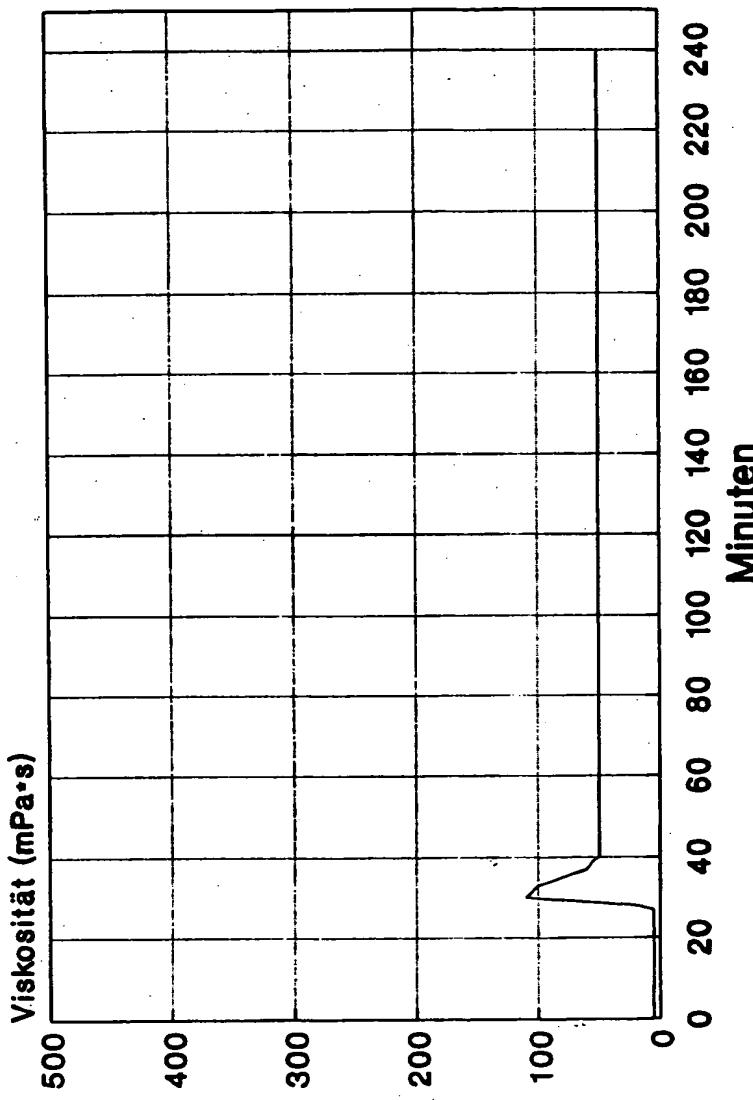
FIGUR 3

E0706941

Abrasivkiesäuren  
Viskositätsverlauf-Beispiel 4



Abrasivkieselsäuren  
Viskositätsverlauf-Beispiel 5



FIGUR 5

E0706941



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 11 1686

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI6)
A	US-A-3 235 331 (P. NAUROTH ET AL) * Anspruch 1 *	1	C01B33/193
D	& DE-A-14 67 019 ---		
A	EP-A-0 062 749 (DEGUSSA AG) * Anspruch 3 *	1	
A	EP-A-0 407 262 (RHONE-POULENC CHIMIE) * Anspruch 9; Beispiel 3 *	1	
A,D	EP-A-0 317 378 (RHONE-POULENC CHIMIE) * Anspruch 19; Beispiel 1 *	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI6)			
C01B			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenart <b>BERLIN</b>	Ablaufdatum der Recherche <b>11. Oktober 1994</b>	Prakt <b>Clement, J-P</b>	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze      E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder      nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist      D : in der Anmeldung angeführtes Dokument      L : aus andern Gründen angeführtes Dokument      &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes      Dokument</p>	
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet      Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer      anderen Veröffentlichung derselben Kategorie      A : technologischer Hintergrund      O : nichtschriftliche Offenbarung      P : Zwischenliteratur</p>			